

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-192504  
(P2001-192504A)

(43)公開日 平成13年7月17日(2001.7.17)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C08L 9/00		C08L 9/00	4J002
C08K 3/04		C08K 3/04	
3/36		3/36	

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全12頁)

(21)出願番号 特願2000-4225(P2000-4225)

(22)出願日 平成12年1月13日(2000.1.13)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 曾根 卓男

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 明間 博

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100085274

弁理士 白井 重隆

Fターム(参考) 4J002 AC051 AC061 AC111 DA036  
DJ016 FD016 GC00 GN00  
GM01 GN01

(54)【発明の名称】 共役ジエン系ゴム組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 特定のマイクロ構造を有する共役ジエン系重合体を有機溶剤に溶解させた状態でフィラーと混合することによって、破壊特性、耐摩耗性および低発熱性(低転がり抵抗、低燃費性)に優れ、ウェットグリップ性能や加工性などの各種要求特性をバランスよく満足させるゴム組成物を得る。

【解決手段】 1,4-シス結合含量が85%以上、1,2-ビニル結合含量が2.0%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下、ムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100℃)が10~70、溶液粘度(SV)と上記ムーニー粘度(MV)との比(SV/MV)が2~15である共役ジエン系重合体を有機溶剤に溶解させた状態でフィラーと混合させて、ゴム組成物を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 4-シス結合含量が85%以上、1, 2-ビニル結合含量が2.0%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下、ムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100℃)が10~70、トルエン中、25℃で測定した溶液粘度(SV)と上記ムーニー粘度(MV)との比(SV/MV)が2~15である共役ジエン系重合体を有機溶剤に溶解させた状態でフィラーと混合させることを特徴とするゴム組成物の製造方法。

【請求項2】 共役ジエン系重合体の末端が変性された重合体である請求項1記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項3】 フィラーがカーボンブラックおよび/またはシリカである請求項1~2いずれか1項記載のゴム組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の共役ジエン系重合体を有機溶剤に溶解させた状態でフィラーと混合することによって得られる、破壊特性、耐摩耗性および低発熱性(低転がり抵抗、低燃費性)に優れたゴム組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的および機械的特性において高性能化された共役ジエン系重合体を得る目的で、高いシス1, 4結合含量を与える数多くの重合触媒が、研究・開発されている。例えば、ニッケル、コバルト、チタンなどの遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、その中のいくつかは、既にブタジエン、イソプレンなどの重合触媒として工業的に広く用いられている[End. Ing. Chem., 48, 784(1956)、特公昭37-8198号公報参照]。

【0003】近年、上記ポリマーを使用し、これにフィラーを配合したゴム組成物の引張応力、破壊特性の改良が試みられている。例えば、タイヤ用途では、タイヤの高性能化に伴って、加工性、破壊特性などの諸特性のバランスが良好で、耐摩耗性および低発熱性に優れたゴム組成物が望まれている。耐摩耗性および低発熱性を改良するためには、高い1, 4-シス結合含量、かつ、ポリマー鎖の分岐度が小さい重合体の開発が検討されている。特公昭61-54808号公報では、コバルト化合物、ジエチルアルミニウムクロリドおよび水が、また、特開平10-7717号公報、特開平11-140118号公報には、コバルト化合物とアルモキサンとの組み合わせで、1, 4-シス結合含量が高く、かつ、分子量分布の狭いポリマーを重合できることが報告されている。

【0004】一方、さらに高い1, 4-シス結合含量を

達成すべく、希土類金属化合物と第I~III族の有機金属化合物からなる複合触媒系も研究開発されている。例えば、特公昭47-14729号公報には、セリウムオクタノエートなどの希土類金属化合物とジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムとエチルアルミニウムジクロライドなどのアルミニウムハライドからなる触媒系が示されており、特に触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより触媒活性が増加することが示されている。また、特開平6-211916号公報、特開平6-306113号公報、特開平8-73515号公報、特開平10-306113号公報、特開平11-35633号公報では、ネオジム化合物にメチルアルモキサンを使用した触媒系を用いると、高い重合活性を示し、かつ狭い分子量分布を有する共役ジエン系重合体得られることが報告されている。しかしながら、これらの共役ジエン系重合体を使用し、フィラーを含むゴム組成物を製造しても、ポリマーとフィラーとの間の補強性が不十分なため、耐摩耗性および低発熱性の改良効果が十分ではなく、さらなる特性の改良が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定のマイクロ構造、すなわち高1, 4-シス結合含量、低1, 2-ビニル結合含量で、分子量分布が狭い共役ジエン系重合体、例えば希土類元素系または遷移金属系触媒を用いて重合した共役ジエン系重合体を、有機溶剤に溶解させた状態でフィラーと混合することによって得られるゴム組成物を用いると、破壊特性、耐摩耗性および低発熱性(低転がり抵抗、低燃費性)に優れ、ウェットグリップ性能や加工性などの各種要求特性をバランスよく満足させることを見出し、本発明に到達したものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、1, 4-シス結合含量が85%以上、1, 2-ビニル結合含量が2.0%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下、ムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100℃)が10~70、トルエン中、25℃で測定した溶液粘度(SV)と上記ムーニー粘度(MV)との比(SV/MV)が2~15である共役ジエン系重合体を有機溶剤に溶解させた状態でフィラーと混合させることを特徴とするゴム組成物の製造方法に関する。ここで、上記共役ジエン系重合体は、その末端が変性された重合体であることが好ましい。また、上記フィラーは、カーボンブラックおよび/またはシリカが好ましい。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物の製造方法においては、第一に、特定のマイクロ構造とムーニー粘度を有する共役ジエン系重合体を使用する点に特徴を有す

る。ここで、本発明に用いられる共役ジエン系重合体は、1, 4-シス結合含量が85%以上、好ましくは90%以上、1, 2-ビニル結合含量が2.0%以下、好ましくは1.5%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下、好ましくは3.0以下である。これらの範囲外では、機械的特性、耐摩耗性が劣ることになる。また、上記共役ジエン系重合体のムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100℃)は、10~70、好ましくは15~60、さらに好ましくは20~50である。10未満では、破壊強度が劣り、一方70を超えると、加工性が劣り好ましくはない。さらに、本発明に用いられる共役ジエン重合体の溶液粘度(SV)(25℃, トルエン中で測定)とムーニー粘度(MV)との比(SV/MV)は、ポリマー鎖の分岐度を表す。ここで、SVは、共役ジエン系重合体のトルエン中での溶液粘度を表す。SV/MVが大きいと、重合体の分岐度が小さいことを表し、逆にSV/MVが大きいと、分岐度が大きくなる。本発明で使用される共役ジエン系重合体のSV/MVは、2~15、好ましくは2.5~10である。SV/MVが2未満では、耐摩耗性、低発熱性が劣り、また、ダイスウェルも大となり好ましくない。一方、SV/MVが15を超えると、溶液粘度が高くなりすぎ、合成が困難となる。

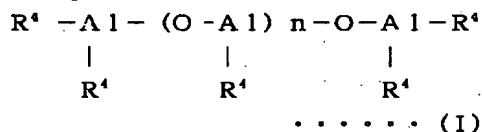
【0008】上記共役ジエン系重合体は、希土類元素系触媒または遷移元素系触媒の存在下に共役ジエン系化合物を重合して得ることができる。また、共役ジエン系重合体は、希土類元素系触媒で共役ジエン系重合体を重合後、引き続き末端変性剤反応させて得られる変性共役ジエン系重合体であっても良い。上記変性共役ジエン系重合体および未変性共役ジエン系重合体は、1種単独あるいはこれらを組み合わせて用いることができるが、変性共役ジエン系重合体を使用する方が、加硫後の物性および保存安定性の点で好ましい。

【0009】ここで、上記希土類元素触媒系または遷移金属系触媒で重合できる共役ジエン系化合物としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、ミルセンなどが挙げられ、特に好ましくは1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンである。さらに、これらの共役ジエン系重合体は、単独または2種類以上を混合して用いてもよく、この場合は共重合体を得られる。

【0010】共役ジエン系重合体の重合に用いられる希土類元素系触媒としては、公知のものを使用することができる。例えば、(a)ランタン系希土類元素化合物、(b)有機アルミニウム化合物、(c)アルモキサン、(d)ハロゲン含有化合物、必要に応じてルイス塩基の組合せよりなる触媒を用いることができる。ここで、(a)ランタン系希土類元素化合物としては、原子番

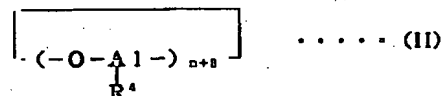
号57~71の、金属ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、アミドなどが用いられる。なお、(a)ランタン系希土類元素化合物の具体例については、例えば、特願平11-117511号明細書の段落番号「0015」~「0020」に詳述されている。また、(b)有機アルミニウム化合物としては、A1R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>(ここで、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なって、それぞれ水素原子または炭素数1~8の炭化水素残基を表す)で示されるものが用いられる。なお、(b)有機アルミニウム化合物の具体例については、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウムなどであり、例えば、特願平11-117511号明細書の段落番号「0024」に詳述されている。さらに、(c)アルモキサンは、下記式(I)または下記式(I')で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23, (9), 5(1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971(1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465(1995)で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

【0011】



【0012】

【化1】



【0013】(式中、R<sup>4</sup>は、複数ある場合には、同一または異なり、炭素数1~20の炭素原子を含む炭化水素基、nは2以上の整数である。)

なお、(c)アルモキサンの具体例については、例えば、特願平11-117511号明細書の段落番号「0021」~「0024」に詳述されている。さらに、

(d)ハロゲン含有化合物としては、AlX<sub>n</sub>R<sub>3-n</sub>(ここで、Xはハロゲンであり、Rは、炭素数が1~20の炭化水素残基であり、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、nは、1, 1.5, 2または3である)で示されるアルミニウムハライド；ト-ブチルクロリド、ベンジルクロリドなどの有機ハライド、Me<sub>3</sub>SiCl、Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、MeSiHCl<sub>2</sub>、MeSiCl<sub>3</sub>などのハロゲン化有機ケイ素化合物；そのほか、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタンなどの金属ハライド、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛とリン酸トリエステル、カルボン酸または

アルコールとの錯体がいられる。(d) ハロゲン含有化合物の具体例は、例えば、特願平11-117511号明細書の段落番号「0025」～「0027」に詳述されており、また、これらの(a)～(d)成分の組成比、触媒製造条件などは、同明細書の段落番号「0028」～「0030」に記載されている。

【0014】なお、必要に応じて用いられるルイス塩基は、(a)ランタン系希土類元素化合物や(d)ハロゲン含有化合物を錯化するのに用いられ、例えば、アセチルアセトン、ケントアルコール、カルボン酸、リン酸エステルなどが好適に使用される。なかでも、ランタン系希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1, 4-シス結合が高含量、1, 2-ビニル結合が低含量の共役ジエン系重合体を優れた重合活性で得られるので好ましい。以上の希土類元素系触媒の具体例は、上記の特願平11-117511号明細書のほか、特公昭62-1404号公報、特公平1-16244号公報や、本願出願人による特開平11-35633号公報の段落番号「0014」～「0028」、特願平10-59098号明細書の段落番号「0016」～「0031」にも、それぞれ、詳述されており、これらを用いることができる。

【0015】また、(a)ランタン系希土類元素化合物(La化合物)を用いた希土類元素系触媒の存在下で共役ジエン系化合物を重合させる場合、シス含量およびMw/Mnを上記範囲とするために、共役ジエン系化合物/(a)La化合物は、通常、モル比で1, 000～200万、特に5, 000～100万とすることが好ましく、また、(b)有機アルミニウム化合物(A1R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)/(a)La化合物は、モル比で1～1, 000、特に3～500とすることが好ましい。さらに、(d)ハロゲン含有化合物/(a)La化合物は、モル比で0.1～30、特に0.2～15であることが好ましい。ルイス塩基/(a)La化合物は、モル比で0～30、特に1～10とすることが好ましい。さらに、(a)成分と(c)成分の割合は、モル比で、(a)成分対(c)成分が1:1～1:500、好ましくは1:3～1:250である。重合にあたっては、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合あるいは気相重合してもよい。重合温度は、通常、-30℃～150℃、好ましくは10～100℃である。溶媒としては、後記するように、フィラーと混合する際に用いられる共役ジエン系重合体の溶媒が挙げられる。

【0016】変性共役ジエン系重合体は、上記の重合に引き続き、ポリマーの活性末端に末端変性剤を反応させることにより得られる。末端変性剤としては、例えば下記(e)～(j)に記載した化合物を挙げることができる。

(e) R<sup>4</sup><sub>n</sub> M' X<sub>4-n</sub>、M' X<sub>4</sub>、M' X<sub>3</sub>、R<sup>4</sup><sub>n</sub> M' (-R<sup>5</sup>-COOR<sup>6</sup>)<sub>4-n</sub> または R<sup>4</sup><sub>n</sub> M' (-

R<sup>5</sup>-COR<sup>6</sup>)<sub>4-n</sub> (式中、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、同一または異なり、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、R<sup>6</sup> は炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、Xはハロゲン原子、nは0～3の整数である)に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物。

(f) 分子中に、Y=C=Z結合(式中、Yは炭素原子、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子、Zは酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である)を含有するヘテロクムレン化合物。

(g) 分子中に

【0017】

【化2】



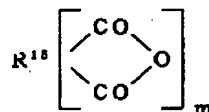
【0018】結合(式中、Yは、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である)を含有するヘテロ3員環化合物。

(h) ハロゲン化イソシアノ化合物。

(i) R<sup>7</sup>-(COOH)<sub>n</sub>、R<sup>8</sup>-(COX)<sub>n</sub>、R<sup>9</sup>-(COO-R<sup>10</sup>)、R<sup>11</sup>-OCOO-R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>-(COOCO-R<sup>14</sup>)<sub>n</sub>、または

【0019】

【化3】

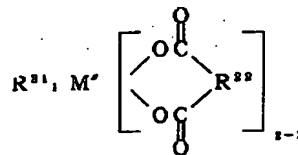


【0020】(式中、R<sup>7</sup>～R<sup>15</sup>は、同一または異なり、炭素数1～50の炭素原子を含む炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは1～5の整数である)に対応するカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物。

(j) R<sup>16</sup><sub>1</sub> M'' (OCOR<sup>17</sup>)<sub>4-1</sub>、R<sup>18</sup><sub>1</sub> M'' (OCO-R<sup>19</sup>-COOR<sup>20</sup>)<sub>4-1</sub>、または

【0021】

【化4】



【0022】(式中、R<sup>16</sup>～R<sup>22</sup>は、同一または異なり、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、M'' はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、1は0～3の整数である)に対応するカルボン酸の金属塩。以上の(e)～(j)に示される末端変性剤の具体例

は、例えば、本願特許出願人による特開平11-35633号公報の段落番号「0035」～「0059」、特願平10-59098号明細書の段落番号「0036」～「0060」、特願平11-117511号明細書の段落番号「0036」～「0060」に詳述されている。また、特開平9-87426号公報の段落番号「0027」～「0031」に記載されているアルコキシシラン化合物も、末端変性剤に使用することができる。

【0023】上記末端変性剤による変性の反応方法は、それ自体公知の方法を用いることができる。例えば、本願出願人による特願平9-65607号明細書の段落番号「0060」、特願平11-117511号明細書の段落番号「0059」、特開平7-268132号公報の段落番号「0017」～「0027」に記載されている方法などを採用することができる。

【0024】一方、共役ジエン系重合体の重合に用いられる遷移元素系触媒としては、公知のものを使用することができる。例えば、(a)' 遷移元素化合物、

(b)' 有機アルミニウム化合物、(c)' アルモキサンおよび(d)' ハロゲン含有化合物を主成分とした触媒を用いることができる。ここで、(a)' 遷移元素化合物としては、周期律表の3A族、4A族、5A族、6A族、7A族または8族の、金属ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、アミドなどが用いられる。また、(b)' 有機アルミニウム化合物としては、上記(b)成分と同様で、 $AlR^1R^2R^3$  (ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、同一または異なって、それぞれ水素または炭素数1～8の炭化水素残基を表す)で示されるものが用いられる。(c)' アルモキサンは、上記の式(I)または式(II)で示される構造を有する化合物である。(d)' ハロゲン含有化合物としては、上記(d)成分と同様であり、 $AlX_nR_{3-n}$  (ここで、Xはハロゲンであり、Rは、炭素数が1～20の炭化水素残基であり、例えばアルキル基、アリール基、アラールキル基であり、nは、1、1.5、2または3である)で示されるアルミニウムハライド；トープチルクロリド、ベンジルクロリドなどの有機ハライド、 $BF_3 \cdot Et_2O$ などのハロゲン化ホウ素化合物が挙げられる。

【0025】なかでも、遷移元素化合物として、コバルト遷移元素系触媒の使用が、1,4-シス結合が高含量、1,2-ビニル結合が低含量の共役ジエン系重合体を優れた重合活性で得られるので好ましい。これらの遷移元素系触媒の具体例や重合条件は、特公昭61-54808号公報第4欄第19行～第6欄第18行、特開平10-7717号公報の段落番号「0008」～「0021」、特開平11-140118号公報の段落番号「0010」～「0027」に詳述されている。

【0026】本発明においては、第二に、上記で得られる共役ジエン系重合体を重合反応後、重合溶媒としての

有機溶剤中にそのまま、もしくは、乾燥した重合体または溶媒を除去した重合体を、新たに有機溶剤を加えて溶解したのち、必要量のフィラーを添加、混合するものである。本発明の製造方法において、フィラーを上記重合体とともに有機溶剤の存在下で混合することが、フィラーの均一分散および重合体との反応性の観点から重要である。

【0027】本発明に用いられる有機溶剤としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭素数4～10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの炭素数6～20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテンなどのモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられ、これらの有機溶剤の混合物を使用しても良い。上記溶媒の使用量は、共役ジエン系重合体100重量部に対し、通常、50～2,000重量部、好ましくは100～1,500重量部である。50重量部未満では、溶液の粘度が高くなり、フィラーの分散が不均一となる。一方、2,000重量部を超えると、高活性な触媒として作用しない。

【0028】本発明に使用されるフィラーとしては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムである。好ましくは、カーボンブラックおよび/またはシリカである。これらのフィラーは、混合して用いても良い。使用するカーボンブラックは、DBP(ジブチルフタレート)の吸油量で100～300cc/100gのカーボンブラックが好ましく、具体的には、FEF、HAF、ISAF、およびSAF等などのカーボンブラックである。シリカとしては、BET表面積で80～450m<sup>2</sup>/g、およびDBP(ジブチルフタレート)の吸油量で80～400cc/100gのシリカが好ましい。また、シリカとしては、乾式法シリカまたは湿式法シリカが用いられ、好ましくは湿式法シリカである。フィラーの使用量としては、生成する重合体100重量部に対して、1～100重量部であり、好ましくは5～70重量部の範囲である。1重量部未満では、補強性が劣り、耐摩耗性、および破壊特性が低下する傾向にあり、一方、100重量部を超えると、混練り時の加工性が悪くなり、取り扱いが困難となる。

【0029】上記共役ジエン系重合体とフィラーとの混合は、0～150℃、好ましくは20～100℃の温度下で、重合体とフィラーを十分に反応させることによって行われる。上記重合体をフィラーと混合する際に、必要に応じてプロセス油などを有機溶剤存在下で添加することができる。本発明の製造方法で使用するプロセス油としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、アロマチック系などを挙げるることができる。破壊特性、耐摩耗

性を重視する用途にはアロマチック系が、低発熱性、低温特性を重視する用途にはナフテン系またはパラフィン系が用いられる。プロセス油の使用量は、重合体100重量部に対して100重量部以下であり、100重量部を超えると、得られる加硫ゴムの破壊特性、低発熱性が著しく悪化する。

【0030】フィラーとの混合、反応終了後、目的のゴム組成物（マスターバッチゴム組成物）は、既知の老化防止剤で処理し、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒、乾燥操作により回収できる。

【0031】本発明により得られるゴム組成物は、該組成物を、単独または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして配合し、加硫剤、加硫促進剤やその他の通常の配合剤を加えることができる。また、天然ゴム以外の乳重合SBR、溶液重合SBR、ポリイソプレン、EP(D)M、ブチルゴム、水添BR、水添SBRにブレンドして使用することもできる。天然ゴムまたは他の合成ゴムとブレンドする場合、本発明のマスターバッチゴム組成物をゴム組成物に使用する全ゴム原料100重量部中に10重量部以上含有させることが必要で、本発明の重合体の効果を十分に発揮させるためには、好ましくは、40重量部以上含有させることが好ましい。また、天然ゴムまたは他の合成ゴムとブレンドする場合、必要に応じてカーボンブラックやシリカなどのフィラーを固形分時にさらに添加することもできる。その場合、ゴム組成物に使用する全ゴム原料100重量部に対して、マスターバッチゴム組成物中に含まれるフィラーの添加量と混練時に添加するフィラーの総量は1~100重量部であり、好ましくは5~70重量部の範囲である。1重量部未満では、補強性が劣り、耐摩耗、および破壊特性が低下する傾向にあり、一方、100重量部を超えると、混練時の加工性が悪くなり、取り扱いが困難となる。

【0032】このようにして得られる本発明のゴム組成物は、成型加工後、加硫を行い、乗用車、トラック、バス用タイヤおよびスタッドレスなどの冬用タイヤのトレッド、サイドウォールおよび各種部材、ホース、ベルト、防振ゴムおよびゴルフボール、その他の各種工業用品などの機械的特性、加工性、耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。

#### 【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の%および部は、特に断らない限り、重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、下記に従った。

【0034】ムーニー粘度（ML1+4, 100℃）余熱1分、測定時間4分、温度100℃で測定した。  
溶液粘度（SV）

5.23%のトルエン溶液粘度を、キャノンフェンスケ

粘度計を用いて、30℃で測定した。

ミクロ構造

赤外法（モレロ法）によって求めた。

数平均分子量（Mn）と重量平均分子量（Mw）との比（Mw/Mn）

東ソー（株）製、HLC-8120GPCを用い、検知器として示差屈折計を用いて次の条件で測定した。

カラム：東ソー社製カラムGMHXL

移動相：テトラヒドロフラン

【0035】引張強さ

JIS K6301に従って測定した。

反発弾性

ダンロップ社製、反発弾性試験機を用い、50℃での値を測定した。

耐摩耗性

ランボーン式摩耗試験機〔島田技研（株）製〕を用い、スリップ比60%、室温下で測定した。

#### 【0036】実施例1

内容積100mlの3つ口フラスコに、無水塩化亜鉛（0.1mmol）を秤量し、1-デカノール（0.3mmol）を滴下し、100℃に加熱し2時間反応させた。反応終了後、トルエンを50ml加え、塩化亜鉛の1-デカノール錯体のトルエン溶液を調製した。窒素置換された5Lオートクレープに、窒素下、シクロヘキサン2.4Kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、予め触媒成分としてバーサティック酸ネオジム（以下「Nd(ver)」ともいう）（0.09mmol）のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン（以下「MAO」ともいう）（3.6mmol）のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム（以下「Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>H」ともいう）（3.6mmol）および塩化亜鉛の1-デカノール錯体のトルエン溶液（0.09mmol）をネオジムの5倍量の1,3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、80℃で60分間重合を行った。1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。ムーニー粘度を測定するために、重合溶液を一部抜き取り、凝固、乾燥した。シス-1,4結合含量は97.0%、ビニル結合含量は1.0%、Mw/Mnは2.1であった。次に、この重合溶液の温度を50℃に保ち、シリカ（VN3（商品名）、日本シリカ製）150g添加し、1時間半攪拌したのち、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0037】実施例2

内容積100mlの3つ口フラスコに無水塩化亜鉛（0.1mmol）を秤量し、1-デカノール（0.3mmol）を滴下し100℃に加熱し2時間反応させ

た。反応終了後、トルエンを50ml加え、塩化亜鉛の1-デカノール錯体のトルエン溶液を調製した。窒素置換された5Lオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン2.4Kg、1, 3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに予め、触媒成分としてバーサティック酸ネオジム(0.09mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(7.2mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(3.6mmol)および塩化マグネシウムのリン酸トリ-2-エチルヘキシル錯体のトルエン溶液(0.09mmol)をネオジムの5倍量の1, 3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、80℃で60分間重合を行った。1, 3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。次に、この重合溶液に、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(2.7mmol)を添加し、30分間、80℃で反応させた。ムーニ粘度を測定するために、重合溶液を一部抜き取り、凝固、乾燥した。シス-1, 4-含量は97.1%、ビニル結合量は1.0%、 $M_w/M_n$ は2.5であった。その後、重合溶液の温度を50℃に保ち、シリカ〔VN3(商品名)、日本シリカ製〕150gを添加し、1時間半攪拌したのち、2, 4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例3

実施例2で、3-グリシジルオキシトリメトキシシランをエポキシ化大豆油に代えた以外は、実施例2と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例4

実施例1で、シリカをカーボンブラック(HAF)に代えた以外は、実施例1と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0040】実施例5

実施例2で、3-グリシジルオキシトリメトキシシランをポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート(以下「MDI」ともいう)に、シリカをカーボンブラック(HAF)に代えた以外は、実施例2と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0041】実施例6

実施例2で、3-グリシジルオキシトリメトキシシランを四塩化スズに、シリカをカーボンブラック(HAF)に代えた以外は、実施例2と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例7

窒素置換された5Lオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン2.4Kg、1, 3-ブタジエン300gを仕

込んだ。これらに、予め触媒成分としてバーサティック酸ネオジム(0.37mmol)のシクロヘキサン溶液、トリイソブチルアルミニウム(11.1mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(2.2mmol)およびジエチルアルミニウムクロリド(以下「DEAC」ともいう)のトルエン溶液(0.74mmol)をネオジムの5倍量の1, 3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、80℃で60分間重合を行った。1, 3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。ムーニ粘度を測定するために、重合溶液を一部抜き取り、凝固、乾燥した。シス-1, 4-含量は96.4%、ビニル結合量は1.2%、 $M_w/M_n$ は2.4であった。次に、この重合溶液の温度を50℃に保ち、シリカ〔VN3(商品名)、日本シリカ製〕150gを添加し、1時間半攪拌したのち、2, 4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0043】実施例8

窒素置換された5Lオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン2.4Kg、1, 3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、予め触媒成分としてバーサティック酸ネオジム(0.37mmol)のシクロヘキサン溶液、トリイソブチルアルミニウム(11.1mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(2.2mmol)およびジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液(0.74mmol)をネオジムの5倍量の1, 3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、80℃で60分間重合を行った。1, 3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。次に、この重合溶液に3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(2.7mmol)を添加し、30分間、80℃で反応させた。ムーニ粘度を測定するために、重合溶液を一部抜き取り、凝固、乾燥した。ムーニ粘度( $ML_{1+4}$ , 100℃)は44、シス-1, 4-含量は96.3%、ビニル結合量は1.2%、 $M_w/M_n$ は2.8であった。次に、この重合溶液の温度を50℃に保ち、シリカ〔VN3(商品名)、日本シリカ製〕150gを添加し、1時間半攪拌したのち、2, 4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

#### 【0044】比較例1

実施例1で、重合終了後にシリカを加えなかった以外は、実施例1と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0045】比較例2

実施例2で、重合終了後にシリカを加えなかった以外は、実施例2と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0046】比較例3

実施例5で、重合終了後にシリカを加えなかった以外は、実施例5と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0047】比較例4

実施例7で、重合終了後にシリカを加えなかった以外は、実施例7と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0048】比較例5

実施例8で、重合終了後にシリカを加えなかった以外は、実施例8と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0049】比較例6

窒素置換された5Lオートクレーブに、窒素下、脱水ベンゼン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。この混合溶液の温度を40℃に保ち、ジエチルアルミニウムクロリド(1.65mmol)、オクテン酸コバルト(0.22mmol)(以下「Co(Oct)」ともいう)、および1,5-シクロオクタジエン(3.3mmol)を加えて、60分間、重合を行なった。1,3-ブタジエンの反応転化率は、90%であった。重合溶液を一部抜き取り、凝固、乾燥した。シス-1,4-含量は95.1%、ビニル結合量は3.3%、 $M_w/M_n$ は3.5であった。次に、この重合溶液の温度を50℃に保ち、シリカ〔VN3(商品名)、日本シリカ製〕150gを添加し、1時間半攪拌したのち、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0050】比較例7

比較例6で、シリカをカーボンブラックに代えた以外は、比較例6と同様に重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0051】比較例8

JSR(株)製、ポリブタジエンゴムBR01(ムーニ粘度=45、1,4-シス結合含量=95.0%、1,2-ビニル結合含量=2.5%、 $M_w=67$ 万、 $M_w/M_n=4.0$ )を用いた。

## 【0052】実施例9

内容積3Lのセパラブルフラスコに、トルエン400gと比較例1の重合体100gを仕込み溶解させた。この溶液を50℃まで加温したのち、カーボンブラック(HAF)50gをトルエンに分散させたスラリー溶液を添加し、50℃で1時間反応させた。次いで、スチームス

トリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。分析結果を表1に示す。

## 【0053】実施例10

実施例9で、比較例1のポリマーを比較例3のポリマーに代えた以外は、実施例9と同様の方法にて重合体を得た。分析結果を表1に示す。

## 【0054】実施例11

窒素置換された5Lオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。次いで、1,5-シクロオクタジエン(9.0mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサシ(14.8mmol)トルエン溶液、ジエチルアルミニウムクロリド(14.8mmol)のシクロヘキサン溶液およびオクテン酸コバルト(0.074mmol)のシクロヘキサン溶液を順に加え、重合温度を60℃にして1時間重合を行った。ムーニ粘度を測定するために、重合溶液を一部抜き取り、凝固、乾燥した。シス-1,4-含量は97.2%、ビニル結合量は1.7%、 $M_w/M_n$ は2.2であった。次に、この重合溶液の温度を50℃に保ち、シリカ〔VN3(商品名)、日本シリカ製〕150gを添加し、1時間半攪拌したのち、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0055】実施例12

実施例11で、シリカをカーボンブラックに代えた以外は、実施例11と同様の方法にて重合体を得た。分析結果を表1に示す。

## 【0056】実施例13

窒素置換された5Lオートクレーブに、窒素下、脱水ベンゼン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。さらに、水1.3mmolを加えて、30分間、攪拌した。この混合溶液の温度を40℃に保ち、ジエチルアルミニウムクロリド(1.65mmol)、オクテン酸コバルト(0.22mmol)および1,5-シクロオクタジエン(3.3mmol)を加えて、60分間、重合を行った。1,3-ブタジエンの反応転化率は、90%であった。重合溶液を一部抜き取り、凝固、乾燥した。シス-1,4-含量は96.3%、ビニル結合量は1.8%、 $M_w/M_n$ は2.3であった。次に、この重合溶液の温度を50℃に保ち、シリカ〔VN3(商品名)、日本シリカ製〕150gを添加し、1時間半攪拌したのち、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および分析結果を表1に示す。

## 【0057】実施例14



実施例13で、シリカをカーボンブラックに代えた以外は、実施例13と同様の方法にて重合体を得た。分析結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

実施例	配合成分			充填剤	フィラー	分析結果			
	金口 化合物 (%)	アルミニウム 化合物 (%)	金口・アルミニウム 化合物 (%)			1,4-シス 重合率 (%)	1,2-ビニル 重合率 (%)	炭素 (%)	SV/MP
実施例1	HD(Ver), (0.04)	HD (3.6)	HD (3.6)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.04)	シリカ (50)	97.0	1.0	48	8.3
実施例2	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	シリカ (50)	97.1	1.0	55	4.7
実施例3	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	シリカ (50)	97.0	1.1	54	5.2
実施例4	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	シリカ (50)	97.1	1.0	47	8.1
実施例5	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	シリカ (50)	98.9	1.0	57	4.4
実施例6	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	シリカ (50)	97.0	0.9	54	4.3
実施例7	HD(Ver), (0.37)	HD (11.1)	HD (11.1)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.37)	シリカ (50)	98.4	1.2	44	6.2
実施例8	HD(Ver), (0.37)	HD (11.1)	HD (11.1)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.37)	シリカ (50)	98.3	1.2	51	4.4
実施例9	-	-	-	-	シリカ (50)	97.1	1.0	46	6.2
実施例10	-	-	-	-	シリカ (50)	97.0	1.0	54	4.4
実施例11	HD(Ver), (0.074)	HD (14.8)	HD (14.8)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.074)	シリカ (50)	97.2	1.7	49	4.4
実施例12	HD(Ver), (0.074)	HD (14.8)	HD (14.8)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.074)	シリカ (50)	97.3	1.6	48	4.4
実施例13	HD(Ver), (0.22)	HD (22)	HD (22)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.22)	シリカ (50)	98.3	1.8	50	2.5
実施例14	HD(Ver), (0.22)	HD (22)	HD (22)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.22)	シリカ (50)	98.4	1.7	48	2.5
比較例1	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	-	97.1	1.0	46	6.2
比較例2	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	-	97.0	1.1	54	4.7
比較例3	HD(Ver), (0.09)	HD (7.2)	HD (7.2)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.09)	-	97.0	1.0	54	4.4
比較例4	HD(Ver), (0.37)	HD (11.1)	HD (11.1)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.37)	-	98.5	1.2	45	5.8
比較例5	HD(Ver), (0.37)	HD (11.1)	HD (11.1)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.37)	-	98.2	1.2	50	4.1
比較例6	HD(Ver), (0.22)	HD (22)	HD (22)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.22)	シリカ (50)	98.1	3.3	57	1.8
比較例7	HD(Ver), (0.22)	HD (22)	HD (22)	ZnO <sub>1.7</sub> /I-7A-4 (0.22)	シリカ (50)	98.1	3.3	57	1.8

\*1) 口口平均分子重と(%)と炭素平均分子重(%)との比

【0059】次に、実施例1～3、7～8で得られたゴム組成物、比較例1～2、4～6、8のゴムを用いて、下記に示す配合処方に従って、プラストミルを使用し混練り配合を行った。145℃で最適時間プレス加硫を行った。なお、比較例1～2、比較例4～6、および比較例8(BR01)は、シリカ(VN-3)を混練り時に50部加えた。得られた加硫ゴムの物性を表2～3に示す。

配合処方(部)

ポリマー+シリカ	150
アロマオイル	15
亜鉛華	3
ステアリン酸	2
老化防止剤(*1)	1
加硫促進剤(*2)	0.8
硫黄	1.5

\* 1) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

エンアミド

【0060】

\* 2) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルホ

【表2】

	実施例				
ポリマー	1	2	3	7	8
ムーニー粘度	99	105	104	101	106
TB (MPa)	22.4	23.1	23.0	22.0	22.8
EB (%)	455	455	460	450	455
300%モジュラス (MPa)	12.8	13.4	13.2	12.7	13.3
反発弾性 (%)	79	86	85	77	84
ランボーン摩耗 (INDEX) (*2)	131	143	142	132	140

【0061】

【表3】

	比較例					
ポリマー	1	2	4	5	6	8 (*1)
ムーニー粘度	100	104	99	103	91	95
TB (MPa)	21.1	22.2	20.9	21.9	19.3	19.2
EB (%)	455	450	460	450	460	460
300%モジュラス, MPa	12.1	12.7	11.9	12.5	11.8	11.4
反発弾性 (%)	70	78	69	75	67	64
ランボーン摩耗 (INDEX) (*2)	117	126	110	123	103	100

【0062】\* 1) JSR (株) 製の市販BR (JSR BR01)

\* 2) 比較例8を100とし、数値が大なるほど良好表2〜3より、実施例1〜3, 7〜8は、比較例1〜2, 比較例4〜6, 比較例8に対して破壊強度、反発弾性および耐摩耗性に優れたゴム組成物を与えることが分かる。実施例1と比較例1、実施例2と比較例2を比べると、配合物のムーニー粘度はほぼ同じであり、シリカをマスターバッチ化することにより、加工性が損なわれないことが分かる。実施例1と比較例2より、変性を行っていない重合体でも、シリカをマスターバッチ化してか

らゴム組成物を調製すると、末端変性した重合体とシリカを同時に混練りして調製したゴム組成物と同等の加硫物性が得られことが分かる。実施例2〜3より、末端変性した重合体をシリカとマスターバッチ化してからゴム組成物を調製すると、さらに加硫物性が向上することが分かる。また、実施例7〜8より、触媒系に関係なく、重合体をシリカとマスターバッチ化すると、加硫物性が向上し、末端変性した重合体を使用すると、さらに物性が向上する。

【0063】次に、実施例4〜6、実施例9〜10で得られたゴム組成物、ならびに比較例1, 3および比較例

7, 8 ( JSR ( 株 ) 製のポリブタジエンゴム BR01 ) を用いて、下記に示す配合処方に従って、プラストミルを使用し混練り配合を行った。145℃で最適時間プレス加硫を行った。なお、比較例 1, 3 および比較例 7, 8 ( BR01 ) は、HAFカーボンブラックを混練り時に 50 部加えた。得られた加硫ゴムの物性を表 3 に示す。

## 配合処方 ( 部 )

ポリマー	50
アロマオイル	15
亜鉛華	3

ステアリン酸 2

老化防止剤 ( \* 1 ) 1

加硫促進剤 ( \* 2 ) 0. 8

硫黄 1. 5

\* 1 ) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

\* 2 ) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【 0064 】

【 表 4 】

	実施例				
	4	5	6	9	10
ポリマー					
ムーニー粘度	94	97	89	95	99
TB (MPa)	20.5	21.1	21.6	20.3	20.9
EB (%)	490	485	485	490	480
300%モジュラス (MPa)	11.9	12.1	12.3	11.7	12.0
反発弾性 (%)	71	76	77	69	75
ランボーン摩耗 (INDEX) (*2)	131	140	143	132	142

【 0065 】

【 表 5 】

	比較例			
	1	3	7	8 (*1)
ポリマー				
ムーニー粘度	94	96	82	88
TB (MPa)	19.3	20.1	19.1	18.3
EB (%)	495	480	480	470
300%モジュラス (MPa)	11.1	11.6	11.2	10.3
反発弾性 (%)	65	70	61	58
ランボーン摩耗 (INDEX) (*2)	120	131	102	100

【 0066 】 \* 1 ) JSR ( 株 ) 製の市販 BR ( JSR BR01 )

\* 2 ) 比較例 8 を 100 とし、数値が大なるほど良好  
表 4 ~ 5 より、実施例 4 ~ 6, 9 ~ 10 は、比較例 1,

3, 7 ~ 8 に対して、破壊強度、反発弾性および耐摩耗性に優れたゴム組成物を与えることが分かる。シリカ同様にカーボンブラックも重合体とマスターバッチ化すると物性が改良されることが分かる。また、実施例 5 ~ 6

より、末端変性した重合体を使用すると、さらに物性が向上することが分かる。また、実施例9～10より、重合体を溶剤に再溶解してからカーボシブラックとマスターバッチ化しても物性が改良されることが分かる。

【0067】

【発明の効果】本発明のゴム組成物の製造方法は、破壊特性、低発熱性および耐摩耗性に優れたゴム組成物を与えることから、工業的に広く利用することができる。